

CLIPPEDIMAGE= JP410279376A

PAT-NO: JP410279376A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10279376 A

TITLE: MEMBER FOR CONTINUOUS CASTING USING CARBON-SILICON  
CARBIDE COMPOSITE  
MATERIAL

PUBN-DATE: October 20, 1998

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
KAWAKAMI, MASAOKI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
TOYO TANSO KK

COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP09080436

APPL-DATE: March 31, 1997

INT-CL (IPC): C04B041/87;B22D011/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a member for casting capable of surely producing high- quality products for continuous casting having excellent oxidation resistance and wear resistance stably for a long period of time by forming a coating layer of silicon carbide at a specific depth on the part of a carbon blank where this blank comes into contact with molten metal and slag, then, subjecting the part to a mirror finishing.

SOLUTION: This member for continuous casting is composed by using the silicon-carbide composite material of which the silicon carbide layer formed at the front layer part of the carbon blank has the depth of at least  $\geq 1$  mm and

which the uniform dispersibility of the silicon carbide base part of this silicon carbide layer is assured in the depth direction as well. The silicon-carbide composite material is produced by the following method: A slurry is prep'd. by dispersing a mixture composed of silicon powder and boron carbide powder into a liquid mixture composed of a resin for a binder and a solvent. This slurry is applied on the necessary parts of the carbon base material. After the carbon material is dried, the material is subjected to a high-temp. heat treatment and the surface formed as SiC is subjected to mirror finishing.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279376

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	V
B 2 2 D 11/10	3 3 0	B 2 2 D 11/10	3 3 0 S

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-80436

(22)出願日 平成9年(1997)3月31日

(71)出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72)発明者 川上 雅昭

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋

炭素株式会社大野原技術開発センター内

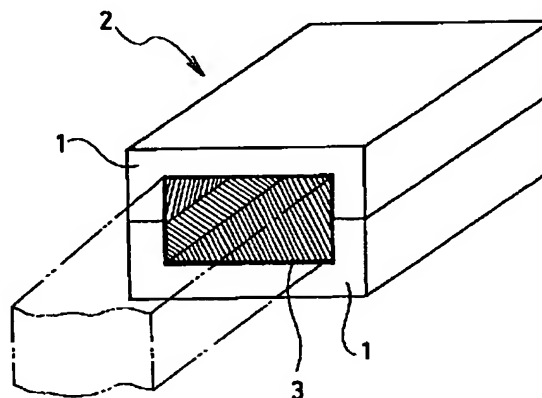
(74)代理人 弁理士 梶 良之

(54)【発明の名称】 炭素-炭化ケイ素複合材料を用いた連続鋳造用部材

(57)【要約】

【課題】 耐酸化性及び耐摩耗性に優れ、高品質の連続鋳造用製品を長時間安定して確実に製造することを可能とする連続鋳造用部材を提供する。

【解決手段】 炭素基材の表層部に形成された炭化ケイ素層が少なくとも1mm以上の深さを有すると共に、該炭化ケイ素層における炭化ケイ素質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保されてなる炭素-炭化ケイ素複合材料を用いてなる連続鋳造用部材とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素基材の表層部に形成された炭化ケイ素層が少なくとも1mm以上の深さを有すると共に、該炭化ケイ素層における炭化ケイ素質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保されてなる炭素-炭化ケイ素複合材料を用いてなることを特徴とする連続鑄造用部材。

【請求項2】 前記炭素基材の特性が、少なくとも嵩密度にして1.70(g/cm<sup>3</sup>)以上、平均細孔半径が2.5(μm)以下、曲げ強度が300(kgf/cm<sup>2</sup>)以上、熱伝導率が50(kcal/hrm<sup>2</sup>℃)以上である請求項1記載の連続鑄造用部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐酸化性及び耐摩耗性に優れ、高品質の連続鑄造用製品を長時間安定して製造することを可能とする連続鑄造用部材に関するものである。さらに詳しくは、炭素基材の少なくとも溶融金属及び鋳塊と接する部分の表層部を深めにケイ化処理してなる新規な炭素-炭化ケイ素複合材料を用いた連続鑄造用部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】連続鑄造用部材としては、従来から高温強度、熱伝導性、潤滑性等の物性面で優れた炭素基材が多く用いられているが、炭素基材単独では非常に酸化しやすく耐摩耗性も十分ではなく、また酸化消耗に伴う強度劣化により早期破損に至るなど、ライフサイクルが非常に短いという弱点があった。

【0003】そこで、炭素基材の耐酸化性及び耐摩耗性を改善する試みがなされているが、その一つが表面改質技術の開発である。その代表例として、特開昭62-270250号公報に開示の技術がある。この技術は、いわゆるCVD法やコンバージョン法によって黒鉛基材（連続鑄造用ノズルとしての黒鉛基材）の表面を炭化ケイ素に転化することにより、つまり黒鉛基材の表面を炭化ケイ素膜で被覆することにより、黒鉛基材の耐酸化性及び耐摩耗性を高め、連続鑄造用ノズルの延命化を図ったものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者が、上記の特開昭62-270250号公報に開示の「黒鉛製連続鑄造用ノズル」を実際に使用して、その効果の確認実験を行った結果では、鋳肌の滑らかな鋳塊を長時間安定して連続的に得ることは困難であり、使用したノズルには短時間のうちにピンホールが発生し出し、実験開始後、十数時間でノズルの寿命が尽きた。この原因についてあらゆる角度から検討した結果、最終的に上記の「黒鉛製連続鑄造用ノズル」では、黒鉛基材の表層部に形成される炭化ケイ素層（以下「SiC層」と略記する。）が、数十〜数百μm程度と比較的薄い厚みのものしか得られていない点が元凶であることを見出した。

【0005】即ち、鋳肌の滑らかな鋳塊を得るためには、「黒鉛製連続鑄造用ノズル」の内面を予め必ず鏡面加工しておかなければならないが、目的の平均表面粗さを確保するためには、少なくとも約数百μm程度の深さまで表面を研磨する必要がある。しかし、上記したように、「黒鉛製連続鑄造用ノズル」の表層部に形成されるSiC層の厚みは、数十〜数百μm程度であるため、その研磨の段階でSiC層が完全にあるいはほとんど除去されてしまい、黒鉛基材が現に露出するか又は非常に露出しやすい表層部となっているため、結果的に黒鉛基材単独製の連続鑄造用ノズルを使用した場合に比べて、改善の成果が非常に小さいものとなっていることが分かった。

【0006】そこで、本発明者は、鏡面加工に要する研磨代を確保してなおSiC層としての一定の厚み分を確保し得る程度の深めのSiC層が形成された連続鑄造用部材を開発すれば、炭素基材の表面をSiC層で覆う技術的手段の本来の目的である連続鑄造用部材の耐酸化性及び耐摩耗性の向上を、確実に実効あるものとしてこの連続鑄造用部材の一層の延命化を可能とし、同時に鋳肌の滑らかな鋳塊を長時間安定して確実に製造することができると考え、そのような連続鑄造用部材を見出すべく種々実験を行い、検討を重ねてきた。

【0007】即ち、本発明の目的は、耐酸化性及び耐摩耗性に優れ、高品質の連続鑄造用製品を長時間安定して確実に製造することを可能とする連続鑄造用部材を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明のうち、請求項1記載の発明の連続鑄造用部材は、炭素基材の表層部に形成されたSiC層が少なくとも1mm以上の深さを有すると共に、該SiC層におけるSiC質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保された炭素-炭化ケイ素複合材料で構成することを基本的特徴とする。また、請求項2記載の発明の連続鑄造用部材は、請求項1記載の発明の構成のうち、炭素基材の特性が、少なくとも嵩密度にして1.70(g/cm<sup>3</sup>)以上、平均細孔半径が2.5(μm)以下、曲げ強度が300(kgf/cm<sup>2</sup>)以上、熱伝導率が50(kcal/hrm<sup>2</sup>℃)以上であることを特徴とする。

【0009】本発明をさらに詳しく説明する。

(1)本発明で使用される炭素基材の製造には通常の炭素材の製造方法を用いて行えば良く、用いる炭素基材としては、一般黒鉛材、等方性黒鉛材等が挙げられる。また、炭素基材の特性としては、嵩密度が1.70g/cm<sup>3</sup>以上、平均細孔半径が2.5μm以下、曲げ強度が300(kgf/cm<sup>2</sup>)以上であって、熱伝導率が50(kcal/hrm<sup>2</sup>℃)以上のものが望ましい。

【0010】炭素基材の嵩密度が1.70g/cm<sup>3</sup>未満のものや、平均細孔半径が2.5μmを超えるもの、

又は曲げ強度が300 (kgf/cm<sup>2</sup>) 未満のものである場合には、炭素基材の機械的強度の低下が目立ち、製品化された連続製造用部材の延命化を図るという初期の目的の実現が難しくなるからである。また、熱伝導率が50 (kcal/hrm<sup>2</sup>C) よりも小さいと、金属を十分冷却凝固させることができないからである。

【0011】さらに言えば、炭素基材としては、特性にして少なくとも嵩密度が1.75 (g/cm<sup>3</sup>)以上、平均細孔半径が2.0 μm以下、曲げ強度が400 (kgf/cm<sup>2</sup>)以上、熱伝導率が80 (kcal/hrm<sup>2</sup>C)以上のものを使用することが望ましい。より機械的強度の高い炭素基材に対してSiC層を実用可能な範囲の厚みを確保するように形成できれば、連続製造用部材としての諸特性(耐酸化性、耐摩耗性等)を一層高めることができ、従来と同一の使用条件下では一層の延命化を図ることができ、より厳しい使用条件下でも十分実用的に対応できるからである。

【0012】(2) 使用するバインダーとしては、一般に造膜性が高く、かつ残炭率が低い樹脂を使用し、例えばポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂の内より選ばれたものが特に好ましい。中でもポリアミドイミドが更に望ましく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nメチル-2ピロリドン等の溶媒に溶解させて使用する。

【0013】(3) この溶液に平均粒径が約30~50 μmのケイ素粉末(Si)と平均粒径が約4~20 μmの炭化ホウ素粉末(B)とを混合分散してスラリーとする。ケイ素粉末と炭化ホウ素粉末を樹脂で混合する場合、ケイ素粉末95~50重量%に対して炭化ホウ素粉末が5~50重量%が望ましい。

【0014】炭化ホウ素粉末が5重量%未満では、炭化ホウ素粉末の混合による効果が少ないからである。具体的には、高温下の真空炉内で処理した場合、熔融Siが黒鉛の気孔中に完全には浸透せず、冷却後黒鉛の表面に金属Siとなって固着した状態で残ってしまい、しかもこの固着物は取り除くことが非常に困難となるからである。一方、炭化ホウ素粉末を少なくとも5重量%以上含有させた場合は、熔融Siが黒鉛の気孔中に深くまで浸透し、黒鉛との反応が進みSiC化され、深めのSiC層が形成される。

【0015】即ち、本発明の原料である炭素-炭化ケイ素複合材料は、炭化ホウ素が有する焼成時における被焼成物内部の濡れ性改善機能に着目した製法に基づいて得られたものであり、炭化ホウ素粉末を少なくとも5重量%以上含有させておくことで、初めてかかる機能を有効に発揮させ、深め(少なくとも1mm以上)のSiC層が形成された炭素-炭化ケイ素複合材料とすることができるのである。

【0016】この場合、黒鉛の表面には金属Siとして

の残留物は存在せず、使用した樹脂の炭化物、SiC、B<sub>4</sub>Cの成分の残留物が残るが、容易に取り除くことができるため、特に問題となることはない。但し、炭化ホウ素粉末が50重量%を超えると、ケイ化反応に関与するケイ素の絶対量そのものが少なくなり、結果的にSiC層を実用可能な深さまで、つまり鏡面加工に要する研磨代を見込んだ深さまで形成できなくなるので望ましくない。

【0017】(4) 上記のように調製されたスラリーを10はけ塗り、手塗り等の適宜な手段で炭素基材の必要部分(ケイ化を望む部分)にのみ塗布する。塗布された部分に相当する炭素基材の表層部が、後述の乾燥から熱処理までの一連の処理を経て深めのSiC層に転化するところである。

(5) この後約300°Cで2時間乾燥することにより、溶媒は揮散し、樹脂は完全に硬化する。

【0018】(6) 上記(1)~(5)のようにして得られた材料を、10 Torr以下の不活性ガス雰囲気中で高温熱処理する。昇温速度は約400°C/時間とし、約1550~1600°Cに達した後30分間保持する。加熱手段は特に限定されるものではなく、適当な手段で行えばよい。この操作によって、ケイ素成分は熔融し、樹脂の炭化層を通して炭素基材の細孔内に深く侵入し、炭素と反応してSiC化する。

【0019】上記操作で10 Torr以下の条件は、下記の考察及び実験結果に基づいて採用し得たものである。即ち、本出願人が先に、耐久性のある摺動封止用部材に適した炭素-炭化ケイ素-金属複合材料の開発に成功して既に特許出願中(特開平8-109083号公報)の技術の場合、熱処理後の炭素-炭化ケイ素複合材料の表面にはケイ素と樹脂の極めて硬い炭化物が付着して残るが、この付着物を分析したところ、ケイ素の含有量が非常に高い炭化物であることが分かった。この原因としては、熱処理中の雰囲気圧が約20 Torr近くにも達しており、上位のSi成分はこの圧力のために気化できず、また下位のSi成分も、より下位のSi成分が基材の細孔へスムーズに浸透しないこともあって、身動きできない余剰のケイ素成分が樹脂の炭化層に高濃度に蓄積するためであると推察された。

【0020】そこで本出願人は、樹脂の炭化層にとどまるケイ素成分が少なくなるような手段を採用し、同時に樹脂に炭化ホウ素成分を添加することにより、基本的に炭素基材の所定部位(連続製造用部材の内面に相当する部分)の表層部の化学構造を安定させて濡れ性を改善することによりケイ素成分が細孔内へ浸透しやすくし、さらにその際に、基材表層部に停滞する余剰のケイ素成分が気化できる雰囲気条件にしてやれば、ケイ素成分が気化した分だけ表層部に占める炭化ホウ素成分の相対的割合が増加し、濡れ性のさらなる改善によりケイ素成分の浸透が一層深く進みやすくなり、SiC層の増深化を

実現できるはずとの考えに立つて、種々の実験を行った。この結果、10 Torr以下、望ましくは2〜5 Torrの条件下で熱処理すれば、種々の炭素基材の所定部位（連続製造用部材の内面に相当する部分）の表層部にSiC層を深め（少なくとも1mm以上）に形成でき、しかもSiC層におけるSiC質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保できることを見出したものである。

【0021】（7）最後に、得られた炭素-炭化ケイ素複合材料（連続製造用部材）の仕上げ作業として、SiC化した面について鏡面加工を行う。これは、SiC化処理を施した直後の表面は、処理前の黒鉛基材表面に比べて粗い状況となっており、このような連続製造用部材を何の処理もせずいきなりダイスとして使用した場合、冷却・凝固した鋳塊を間欠的に引き出す時に両者間に大きな摩擦力が作用し、ダイス内面が鋳塊により傷付けられ、この傷が鋳塊に転写されて鋳塊表面を粗くし、最悪の場合は、鋳塊表面が裂け、内部の未だ高温の熔融金属が漏れ出し、作業者の人命をも損なう大事故につながるおそれがあるからである。従って、必ず連続製造用部材の内面は鏡面加工を行う。鏡面加工の手段としては、特別の限定はなく、例えばダイス砥粒による湿式研磨方法が挙げられる。また、最終的な研磨度としては、JIS平均表面粗さ（Ra）で0.75（ $\mu\text{m}$ ）以下であればよい。なお、鏡面加工後の内面（SiC転化層）の熱伝導率はほぼ50（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）確保されていれば、金属の冷却凝固能力としては十分であり、また熱伝導率の測定方法としては、レーザーフラッシュ法（JIS R 1611-1991）が代表的である。

【0022】上記の如く、本発明で得られる連続製造用部材は、炭素基材の熔融金属及び鋳塊と接する部分に炭化ケイ素の被覆層が深めに形成された後、鏡面加工を施した構造のものである。このため、炭素基材の表面をSiC層で覆う技術的手段の本来の目的である連続製造用部材の耐酸化性及び耐摩耗性の向上を、確実に実効あるものとしてこの連続製造用部材の一層の延命化を可能とし、同時に鋳肌の滑らかな鋳塊を長時間安定して確実に製造することができる。

【0023】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

（実施例1）図1に示すように、炭素基材1として、嵩密度が1.77（ $\text{g/cm}^3$ ）、平均細孔半径が1.8（ $\mu\text{m}$ ）、曲げ強度が400（ $\text{kgf/cm}^2$ ）、熱伝導率が100（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）の等方性黒鉛（東洋炭素（株）製）を、図1に示す形状を有する角形ダイス2に加工した。なお、平均細孔半径は、水銀圧入法による測定値（水銀と試料との接触角141.3°、最大圧力1000  $\text{kg/cm}^2$ のときの累積気孔容積の半分（値））を採用した。また、バインダーとしてのポリアミドイミド樹脂がN-

メチル-2-ピロリドンに溶解した20重量%溶液（小原化工製、「AI-10」）を分散媒とした。ケイ素粉末（和光純薬工業製、平均粒度40  $\mu\text{m}$ ）と炭化ホウ素粉末（電気化学工業製、品種AFI平均粒度5  $\mu\text{m}$ ）を重量比で80：20の比率に混合し、分散媒中に混合分散させてスラリーとした。

【0024】このスラリーを、炭素基材1が溶湯及び鋳塊（図1の二点鎖線部分）と接する部分（図1の斜線部分）のみはけで塗布した後、乾燥機の中で300°Cで溶媒を蒸発させ、さらに3 TorrのN<sub>2</sub>ガス雰囲気下、誘導加熱炉において1600°Cまで4時間で昇温し、30分間保持した後、冷却して取り出した。ケイ化部3の厚みは6（mm）であった。この後、ケイ化部3の表面（図1の斜線部分）を研磨剤を使用してRa=0.75（ $\mu\text{m}$ ）まで研磨し、連続製造用ダイス（試験用ダイス）を得た。なお、ケイ化部3の熱伝導率は95（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）であった。

【0025】（実施例2）嵩密度が1.82（ $\text{g/cm}^3$ ）、平均細孔半径が1.7（ $\mu\text{m}$ ）、曲げ強度が500（ $\text{kgf/cm}^2$ ）、熱伝導率60（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）の等方性黒鉛（東洋炭素（株）製）を用い、以下実施例1と同様の手順により、同一形状のケイ化処理部材を得た。ケイ化部の厚みは4（mm）であった。この後、実施例1と同様の研磨加工を施して、連続製造用ダイス（試験用ダイス）を得た。なお、ケイ化部3の熱伝導率は60（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）であった。

【0026】（実施例3）嵩密度が1.90（ $\text{g/cm}^3$ ）、平均細孔半径が2.0（ $\mu\text{m}$ ）、曲げ強度が550（ $\text{kgf/cm}^2$ ）、熱伝導率120（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）の等方性黒鉛基材（東洋炭素（株）製）を用いて、上記実施例と同様、同一形状のケイ化処理部材を得た。ケイ化部の厚みは2（mm）であった。この後、上記実施例と同様の研磨加工を施して、連続製造用ダイス（試験用ダイス）を得た。なお、ケイ化部3の熱伝導率は115（ $\text{kcal/hrm}^{\circ}\text{C}$ ）であった。

【0027】（比較例1）実施例1と同一材質、同一形状の等方性黒鉛基材（東洋炭素（株）製）を使用する一方、珪石粉と金属ケイ素粉を重量比で2：1の割合で混合した1000gの反応ガス原料といっしょに50リットルの反応容器に入れて2000°Cで1時間のコンバージョン処理を行って、黒鉛基材の表層部の全面にわたり約0.5mmの深さまでSiC層に転化した。その後、実施例1と同様の研磨加工を施して、連続製造用ダイス（試験用ダイス）を得た。

【0028】上記実施例1〜3及び比較例1で得られた試験用ダイスを用いて、連続製造試験を行った。鋳造対象はキューロニッケル（Cu70：Ni30）とし、試験機には水平連続鋳造装置を使用した。試験結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	連続鑄造用ダイスの特性							結 果		
	溶密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	平均孔径 半径 ( $\mu\text{m}$ )	曲げ強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	熱伝導率 ( $\text{kcal}/\text{hrm}^2$ )	SiC層深 ( $\text{mm}$ )	SiC酸化後の 熱伝導率 ( $\text{kcal}/\text{hrm}^2$ )	表面粗さ ( $\text{Ra}$ ) ( $\mu\text{m}$ )	鑄造表面荒れ による使用中 までの時間 (hr)	使用後、ダイス 内面のひびわれ 発生状況	再研削による 繰り返し 使用回数
実施例 1	1.77	1.8	400	100	5.0	95	0.75	60	少 数	2
実施例 2	1.82	1.7	500	60	4.0	60	0.75	75	少 数	1
実施例 3	1.90	2.0	500	120	2.0	115	0.75	100	な し	1
比較例 1	1.77	1.8	400	100	0.5	—	5.0	20	多 数	0

【0030】表1からも明らかなように、実施例1～3の試料は比較例1のものに比べて良好な鑄造性能を極めて長時間保持できるものであることが分かる。

【0031】上記実施例では、連続鑄造用部材の一例として図1に示す形状の連続鑄造用ダイスについて説明したが、他にも丸棒、角棒、パイプ、断面が半円、六角、星形などの異型長尺材の連続鑄造用ノズル等の部材にも適用可能である。

【0032】

- 10 【発明の効果】本発明の連続鑄造用部材は、以上の様に構成されるが、要は炭素基材の表層部の所定部位（熔融金属及び鑄塊と接する面）に形成されたSiC層が、鏡面加工に要する研磨代を確保してなおSiC層として一定の厚み分を確保し得る程度の深さを有すると共に、均質な組織（C-SiC組成）を有するような炭素-炭化ケイ素複合材料で構成したものである。また、本発明の連続鑄造用部材のダイス内面（SiC層部）の熱伝導率が約50 ( $\text{kcal}/\text{hrm}^2$ ) 以上となるようにしたものである。従って、炭素基材の表面をSiC層で覆う技術的手段の本来の目的である連続鑄造用部材の耐酸化性及び耐摩耗性の向上を、確実に実効あるものとしてこの連続鑄造用部材の一層の延命化を可能とし、同時に金属の冷却・凝固能力を十分なものとして、鋳肌の滑らかな鑄塊を長時間安定して確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した連続鑄造用ダイスの概略斜視図である。

【符号の説明】

- 1 黒鉛基材  
2 連続鑄造用ダイス  
3 ケイ化部

【図1】

